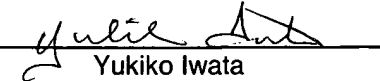


PATENT
TS8066 (US)
YI:EM

IFW

I hereby certify that this correspondence is being
deposited with the United States Postal Service as first
class mail in an envelope addressed to Commissioner
for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450
on or before the date shown below.


Yukiko Iwata
Date: June 30, 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of)	
)	
KOUICHI NUMAZAWA, KAZUSHIGE OHMURA,)	
TAKAHIRO OZAKI, and KEIJI TANAKA)	
)	
Serial No. 10/728,301)	Group Art Unit: 1764
)	
Filed December 4, 2003)	
)	
UREA GREASE COMPOSITION)	June 30, 2004
)	

COMMISSIONER FOR PATENTS
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

CLAIM TO PRIORITY

Applicants reaffirm the claim for the benefit of filing date of the following foreign
patent applications referred to in Applicants' Declaration:

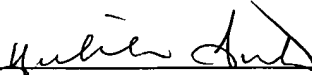
Japanese application Serial No. 358152/02 filed December 10, 2002

Japanese application Serial No. 2003-284529 filed July 31, 2003

A copy of the application certified by the Japanese Patent Office is enclosed.

Respectfully submitted,

KOUICHI NUMAZAWA, KAZUSHIGE OHMURA,
TAKAHIRO OZAKI, and KEIJI TANAKA

By 
Attorney, Yukiko Iwata
Registration No. 35,748
(713) 241-3356

P.O. Box 2463
Houston, Texas 77252-2463



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

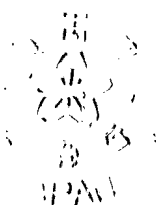
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 8 1 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 8 1 5 2]

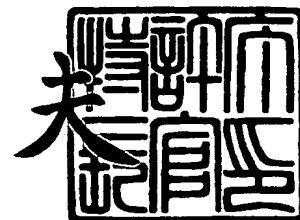
出 願 人 昭和シェル石油株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 HP003286-5
【提出日】 平成14年12月10日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C10M115/08
C10M169/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会
社内

【氏名】 尾崎 幸洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会
社内

【氏名】 沼澤 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会
社内

【氏名】 大村 和茂

【特許出願人】

【識別番号】 000186913

【氏名又は名称】 昭和シェル石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094466

【弁理士】

【氏名又は名称】 友松 英爾

【電話番号】 03-3226-4701

【選任した代理人】

【識別番号】 100116481

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 利郎

【電話番号】 03-3226-4701

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007777

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013119

【包括委任状番号】 0014972

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 音響特性を向上したウレアグリース組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

(a) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_1$

(b) $R_3NHCONHR_2NHCONHR_3$

(c) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_3$

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 8 の飽和アルキル基、 R_3 は炭素数 18 の不飽和アルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を (b) 化合物に対して 80～20 モル% を含有する

(a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2～30 重量% 含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ちょう度収率に優れ、高温における離油が少ない等の特徴を有した音響特性を向上したウレアグリース組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般的にウレアグリースは、リチウム石けんを増ちょう剤とする汎用リチウム石けん系グリースよりも滴点が高く、熱安定性に優れることから耐熱グリースとして知られてきた。最近では、ウレアグリースは各種金属石けんや無機物を増ちょう剤としたグリースよりも耐摩耗性や潤滑性に優れることが明らかになってきた。この理由は、ウレアグリースの場合には、潤滑摺動面にウレア皮膜および酸化皮膜を形成することにより優れた耐摩耗性を示すものと考えられている。

ウレアグリースは、自動車の等速ジョイント、ボールジョイント、ホイールベアリング、鉄鋼およびその他諸工業機械設備における軸受、歯車などのあらゆるグリース潤滑箇所に好適に用いられるグリースとして急速に成長してきた。特に、小型軽量化および使用条件の苛酷化などにより耐久性や摺動部の摩擦摩耗の低減が強く要求されている自動車のCVJ（等速ジョイント）、耐熱性、耐摩耗性および摩擦特性に優れたグリースが要求されている鉄鋼設備の用途では、その使用量が着実に増加してきた。

【0003】

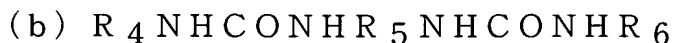
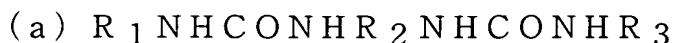
ウレアグリースの性能は、年々進歩しているものの、用途に応じて改良しなければならない点が幾つかある。例えば、家庭電気製品、OA機器および自動車部品などに多く要求される音響性能はウレアグリースの最大の欠点であり、改良すべき課題の一つである。一般に軸受におけるグリースの潤滑機構は軸受内に詰められたグリースが回転により一時振り飛ばされ、のちにチャーニング、チャンネリングを繰り返しながらごく微量のグリースまたは油分が摺動面に供給され、潤滑している。

音響は、軸受の転動体と転走面との間で発生する振動が軸受の騒音として現れる。軸受騒音の原因としては、軸受の加工精度、グリース中の異物や増ちょう剤の粒子の影響がある。グリースへ外部から混入するゴミ、埃等は勿論であるが、増ちょう剤の形態や種類によって音響性能が非常に異なってくる。一般に、ウレアグリースの場合には、アミンとイソシアネートの反応によって得られるウレア化合物を増ちょう剤として、これらが油中に分散してグリースの状態を保っている。この反応で得られる多くの化合物は固いつぶ状の粒子であるため、音響性能は不良となる。

【0004】

従来の音響特性に関するウレアグリースの文献としては、本出願人による特許文献1、特許文献2および特許文献3に記載されるものがある。

特許文献1には、一般式



(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 および R_3 はそれぞれ炭素数 8 の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基、 R_5 はトリレン基またはビトリレン基、 R_4 および R_6 はそれぞれアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基を示す。) で表されるジウレア化合物 (a) と (b) との混合物から成る増ちょう剤が記載されている。

特許文献 2 には、上記一般式 (a)、(b) 中、(R_2 はビトリレン基、 R_1 および R_3 はそれぞれ炭素数 18 の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基または不飽和アルキル基、 R_5 はジフェニルメタン基、 R_4 および R_6 は炭素数 8 の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基を示す。) で表されるジウレア化合物 (a) と (b) との混合物から成る増ちょう剤が記載されている。

特許文献 3 には、上記一般式 (a)、(b) 中、(R_2 はトリレン基、 R_1 および R_3 は炭素数 16 ~ 18 の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基または不飽和アルキル基、 R_5 はジフェニルメタン基、 R_4 および R_6 は炭素数 8 の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基を示す。) で表されるジウレア化合物 (a) と (b) との混合物から成る増ちょう剤が開示されている。

【0005】

他の音響特性に関する文献として、特許文献 4 には、アルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする基油に、増ちょう剤として上記一般式 (a) 中、 R_2 は炭素数 6 ~ 15 の芳香族系炭化水素基、 R_1 および R_3 は炭素数 8 および 18 の直鎖アルキル基であって、 R_1 および R_3 中に占める炭素数 8 の該アルキル基の割合は、60 ないし 100 モル%であるジウレア化合物を配合したグリース組成物が記載されている。

特許文献 5 には、ウレアグリースに酸化変性ポリオレフィンおよび／または酸変性ポリオレフィンを 0.5 ~ 5 重量%添加混合してなる円すいころ軸受用組成物について記載され、その第 2 表中に炭素数 8 のオクチルアミン、炭素数 18 のステアリルアミン (オクタデシルアミン) および MDI (ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート) を原料としたウレア増ちょう剤が示され、機械安定性、含水せん断安定性および圧送性等に優れた効果を奏したことが示されている。

【0006】

特許文献6には、上記一般式(a)においてR₂は3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレン基、R₁およびR₃は炭素数8~18のアルキル基とオレイル基の混合物からなるジウレア化合物が記載されている。しかしながら、この技術はちょう度収率が悪く、増ちょう剤の量を多くしないとちょう度250前後のグリースが得られないことや高温下での離油度が多いことなど欠点があった。

特許文献7には、ジウレア系グリースにアルケニルこはく酸イミド、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩及び石油スルホン酸金属塩の1種または2種以上を含有せしめて成る改良されたジウレア系グリースについて記載され、ジウレア系グリースとしては、ジイソシアネートとモノアミンを使用することができること、モノアミンとして、ステアリルアミン、オレイルアミン等の如き脂肪族アミンまたはシクロヘキシルアミン等の芳香族アミンを例示できると記載され、このグリースは従来のグリースに比較して音響特性が極めて良好なことが示されている。

【0007】

更に、ウレアグリースの音響特性を改善するために、製造方法を検討している例も見られる。例えば、特許文献8には、基油にイソシアネートとアミンを加え、60ないし120℃の温度にて反応を行い、生成されたウレア化合物と基油との混合物を、混練装置を用いて分散処理し、その後0.5~2℃/分の昇温速度で160から180℃に加熱する音響特性を改善するウレアグリースの製造方法が記載されている。

特許文献9には、イソシアネートを溶解又は分散させた基油とアミンを溶解又は分散させた基油を、反応容器内で加圧し、衝突混合させ反応させるか又は、加圧し回転中の攪拌羽に導入して反応させる音響特性に優れたグリースの製造方法について記載されている。

また、特許文献10には、上記一般式(a)中、R₁およびR₃は炭素数8~18の飽和アルキル基を、R₂はトリレン基、ジフェニルメタン基またはジメチルビフェニレン基を示すウレア化合物2~30重量%と基油98~70重量%からなる混合物を170~230℃に加熱しウレア化合物を基油中に完全に溶解させる第1工程と、第1工程の後、毎秒5℃以上の速度で冷却する第2工程とから

なる低騒音ウレアグリースの製法について記載されている。そして、上記特許文献 1～10 には、本発明のウレアグリース組成物を具体的に示唆する記載はない。

【0008】

上記特許文献記載のように音響特性の優れたウレアグリースを提供するために、組成としては原料であるイソシアネートにはトリレンジイソシアネート (TDI) や 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート (TODI) を用いた例が多い。また、製法としてはウレア化合物の凝集をなくすために混練装置の使用や高圧釜による反応工程、さらにグリースを加熱溶解した後、2 種類以上の異種グリースを混合するなどが例として挙げられている。ウレアグリースの生産量が多くなり、市場で音響特性に優れたグリースの要求が強まるに連れて、グリースの製造にはクリーンな作業環境と最終的な商品には優れた音響特性が求められる。多くのユーザーは安価で高性能なグリースを求めており、製造工程が煩雑で、原料原価の高い TODI を使用したウレアグリースでは、市場の競争力に勝てない。

グリース製造についてもその生産量の増加によって原料である TDI (労働安全衛生法の特定化学物質等第 2 類に分類される。) の取り扱いにはより一層注意が必要となり、音響特性の品質向上のために設備補強や製造工程時間の延長も考慮しなければならない。

【0009】

【特許文献 1】

特開平 1-139696 号公報

【特許文献 2】

特開平 2-77494 号公報

【特許文献 3】

特開平 6-17080 号公報

【特許文献 4】

特開平 3-28299 号公報

【特許文献 5】

特開平 2-80493 号公報 (第 6 頁、第 2 表)

【特許文献 6】

特開平 3-243696 号公報

【特許文献 7】

特開昭 58-185693 号公報

【特許文献 8】

特開平 2-4895 号公報

【特許文献 9】

特開平 3-190996 号公報

【特許文献 10】

特開平 3-231993 号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない通常のグリース製造設備で、良好なちょう度収率を有し、高温で離油の少ない音響性能の優れたウレアグリース組成物を提供することにある。

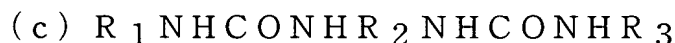
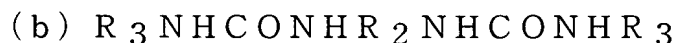
【0011】

【課題を解決するための手段】

本願の発明者らは、従来の低騒音ウレアグリース組成物が持つ上述した課題を克服すべく、数多くのウレアグリースを試作し研究を行った結果、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、

一般式



(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 8 の飽和アルキル基、

R_3 は炭素数 18 の不飽和アルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を (b) 化合物に対して 80～20 モル% を含有する

(a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2～30 重量% 含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物に関する。

【0012】

本発明において、上記の増ちょう剤を鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2～30 重量%、好ましくは 5～20 重量% 含有させた場合に極めて優れた性状・性能を有するグリースが得られる。ジウレア化合物の含有量が 2 重量% 未満の場合には、増ちょう効果が少なくグリース状にならない。また、30 重量% を超えるとグリースは硬くなりすぎて十分な潤滑効果が得られない。

式中、(a) 化合物で構成されるウレアグリースの割合が (b) 化合物に対して 20 モル% より少ない場合および 80 モル% を超える場合には、混合使用の効果が少なく、音響性能と離油性が向上しない。本発明に用いる基油としては、植物油、鉱油およびエステル油、エーテル油、シリコン油、炭化水素油等の合成油またはそれらの混合油を用いることができる。

本発明のウレアグリースの性能をさらに向上するために、酸化防止剤、防錆剤、極圧剤等各種添加剤を加えることができる。

【0013】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はそれによって限定されるものではない。

【0014】

実施例 1～5

表 1 に示す配合割合にて MDI (ジフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート) と 60 重量部の基油とをグリース釜に入れ、約 50℃ に加熱し、MDI を溶解した後、これに 20 重量部の基油に分散させたオクチルアミンを徐々に加えて激しく攪拌した。約 10 分後、20 重量部の基油に溶解分散させたオレイルアミ

ンを加え、攪拌を続けた。

ジイソシアネートとアミンとの反応によりグリース釜の内容物の温度は上昇するが、168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

【0015】

実施例6～7

表1に示す配合割合にてMDIと60重量部の基油とをグリース釜に入れ、約50℃に加熱し、MDIを溶解した後、これに40重量部の基油に溶解分散させたオクチルアミンとオレイルアミンの混合物を徐々に加えて激しく攪拌した。グリース釜の内容物を168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

【0016】

実施例8～10

表2に配合割合を示す。実施例1のグリース50重量部と実施例6のグリース50重量部とをスパチラで均一に混合し、実施例8とした。

実施例2のグリース50重量部と実施例6のグリース50重量部とをスパチラで均一に混合し、実施例9とした。

実施例3のグリース50重量部と実施例6のグリース50重量部とをスパチラで均一に混合し、実施例10とした。

【0017】

比較例1～12

表3及び表4に示す配合割合にてジイソシアネートと60重量部の基油とをグリース釜に入れ、ジイソシアネートを下記の温度で加熱溶解した後、これに40重量部の基油に溶解分散させたアミンを徐々に加えて激しく攪拌した。

グリース釜の内容物を168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

MDI (ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート) : 約50℃

TDI [2, 4/2, 6 (80%/20%) トリレンジイソシアネート]

: 約30℃

TODI (3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート)

: 約 75℃

実施例及び比較例に示す鉱油の 100℃の粘度は、10.12 mm²/s、アルキルジフェニルエーテル油は、12.69 mm²/s、ポリ-α-オレフィン油は、12.70 mm²/sであった。

なお、表 1 および表 2 の増ちょう剤 モル%の欄における、

(a) は、 $R_1NHCONHR_2NHCONHR_1$

(b) は、 $R_3NHCONHR_2NHCONHR_3$

(c) は、 $R_1NHCONHR_2NHCONHR_3$

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 8 の飽和アルキル基、 R_3 は炭素数 18 の不飽和アルキル基である。) で表わされる化合物を示し、

(1) は、実施例 1 におけるジウレア化合物を、

(2) は、実施例 2 におけるジウレア化合物を、

(3) は、実施例 3 におけるジウレア化合物を、

(6) は、実施例 6 におけるジウレア化合物を示す。

【0018】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
MD I (g)	10.84	9.88	8.91	10.84	9.88	9.50	9.50
オクチルアミン (g)	9.15	6.10	3.05	9.15	6.10	4.91	4.91
オレイルアミン (g)	4.01	8.02	12.04	4.01	8.02	9.59	9.59
鉱油 (g)	176	176	176			176	
アルキルジフェニ ルエーテル (g)				176	176		
ポリ- α -オレフィン (g)							176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12	12
増ちょう剤 (モル%)	(a)/(b) =75/25	(a)/(b) =50/50	(a)/(b) =25/75	(a)/(b) =75/25	(a)/(b) =50/50	(c) =100	(c) =100
ちょう度	245	241	241	232	245	225	247
滴点 (°C)	> 250	> 250	> 250	> 250	> 250	> 250	> 250
離油度 (質量%)	0.6	1.1	2.4	0.4	0.8	0.4	0.7
音響試験 120秒後	5	12	12	10	8	7	7

【0019】

【表 2】

実施例	8	9	10
増ちょう剤 (モル%)	(1)+(6) (a)/(b)/(c)= 37.5 /12.5/50	(2)+(6) (a)/(b)/(c)= 25/25/50	(3)+(6) (a)/(b)/(c)= 12.5/37.5/50
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12
ちょう度	232	235	233
滴点 (℃)	> 250	> 250	> 250
離油度 (質量%)	0.5	0.4	0.4
音響試験 120秒後	5	7	7

【0020】

【表 3】

比較例	1	2	3	4	5	6
MDI (g)	11.80	7.95	12.93	11.88		
TODI (g)					12.13	12.27
TDI (g)						
オクチルアミン (g)	12.20				11.87	
オレイルアミン (g)		16.05				11.73
パラトルイジン (g)			11.07			
パラクロルアニリン (g)				12.12		
鉱油 (g)	176	176	176	176	176	176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12
ちょう度	279	258	326	400	325	372
滴点 (°C)	> 250	185	> 250	> 250	> 250	> 250
離油度 (質量%)	1.2	3.9	2.2	7.6	6.6	3.1
音響試験 120 秒後	52	56	2,229	> 10,000	151	191

【0021】

【表 4】

比較例	7	8	9	10	11	12
MD I (g)						
T O D I (g)	13. 25	12. 21				
T D I (g)			9. 66	6. 15	10. 76	9. 74
オクチルアミン (g)			14. 34			
オレイルアミン (g)				17. 85		
パラトルイジン (g)	10. 75				13. 24	
パラクロルアニリン (g)		11. 79				14. 26
鉱油 (g)	176	176	176	176	176	176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12
ちょう度	400	408	408	372	369	406
滴点 (° C)	> 250	> 250	182	151	> 250	> 250
離油度 (質量 %)	4. 6	3. 5	20. 5	80. 5	3. 4	5. 3
音響試験 1 2 0 秒後	461	> 10, 000	678	424	581	> 10, 000

【 0 0 2 2 】

各表の実施例と比較例の性状は、次の試験方法に従って行った。

ちょう度：J I S K 2 2 2 0

滴点 : J I S K 2 2 2 0

離油度 : J I S K 2 2 2 0の方法で、温度 1 5 0℃、2 4時間の条件下で実施した。

音響試験：特公昭 5 3 - 2 3 5 7 号 {発明の名称「グリースに混在する固形異物量の測定方法」、出願人：日本精工（株）に基づいた音響試験機 N S K N o i s e T e s t e r 日本精工（株）製} を用いて各グリースについて軸受騒音計数値を測定した。

【0023】

これら実験結果から、以下のことが明らかとなった。

- (1) 本発明のウレアグリースは、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない従来のグリース製造設備で音響特性に優れたグリースを製造できた。
- (2) 本発明のウレアグリースは、ちょう度収率の優れた、すなわち少ない増ちょう剤で硬めのグリースが得られた。
- (3) 本発明のウレアグリースは、高い滴点を有し、高温下で離油が少ない。

【0024】

【発明の効果】

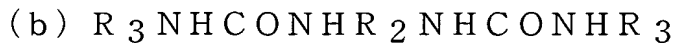
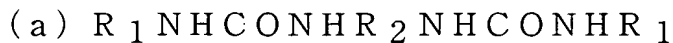
本発明により、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない通常のグリース製造設備で、良好なちょう度収率を有し、高温で離油の少ない音響性能の優れたウレアグリース組成物を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好なちょう度収率を有し、高温で離油の少ない音響性能の優れたウレアグリース組成物の提供。

【解決手段】 一般式



(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 8 の飽和アルキル基、 R_3 は炭素数 18 の不飽和アルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を (b) 化合物に対して 80～20 モル% を含有する

(a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2～30 重量% 含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 8 1 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 6 9 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 2 月 1 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区台場二丁目 3 番 2 号

氏 名

昭和シェル石油株式会社